

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: S61-268441  
(43) Date of publication: 27 November 1986

---

(51) Int. Cl. B32B 17/04

---

(21) Application number: S61-8012 (71) Applicant: Nikkiso Co., Ltd.  
(22) Date of filing: 20 January 1986  
(72) Inventors: Kohei ARAKAWA  
Takashi OSAKI

---

Composite material of as-proposed fine carbon fiber

### Scope of claim

- (1) Long fiber-reinforced composite material comprising a base material of resin composite material wherein as-proposed fine carbon fiber having a diameter of 0.01 to 1.0  $\mu\text{m}$  and an aspect ratio of 2 to 30,000 is filled in a resin base material, and long carbon fiber.
- (2) The composite material as claimed in claim 1 wherein the aspect ratio of the as-proposed fine carbon is from 2 to 200.
- (3) The composite material as claimed in claim 1 wherein the as-proposed fine carbon fiber has no cut face at the end.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-268441

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 昭和61年(1986)11月27日

B 32 B 17/04

6122-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 創生微細炭素繊維の複合材料

⑰ 特 願 昭61-8012

⑱ 出 願 昭61(1986)1月20日

優先権主張 ⑲ 昭60(1985)1月21日 ⑳ 日本(JP) ㉑ 特願 昭60-7574

㉒ 発 明 者 荒 川 公 平 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装株式会社内

㉓ 発 明 者 大 崎 孝 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装株式会社内

㉔ 出 願 人 日 機 装 株 式 会 社 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号

㉕ 代 理 人 弁 理 士 浜 田 治 雄

#### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

創生微細炭素繊維の複合材料

#### 2. 特許請求の範囲

(1) 直径 0.01 ~ 1.0 $\mu$ m かつアスペクト比 2 ~ 30,000 の創生微細炭素繊維を樹脂母材中に充填してなる樹脂複合材料の用材と、長繊維の炭素繊維とからなることを特徴とする長繊維強化複合材料。

(2) 創生微細炭素繊維のアスペクト比が

2 ~ 200 である特許請求の範囲第1項記載の複合材料。

(3) 創生微細炭素繊維が末端にカット面を持たない特許請求の範囲第1項記載の複合材料。

#### 3. 発明の詳細な説明

[発明の属する技術分野]

本発明は炭素繊維複合材料に関し、さらに詳細には創生微細炭素繊維と樹脂マトリックスとに基づく炭素繊維複合材料の改良に関するものである。

#### [従来技術とその問題点]

従来、炭素繊維をたとえばプラスチック、メタル、ゴム、セメントなどのマトリックスに対し充填材として分散させた炭素繊維複合材料が種々の分野で使用され、或いは開発されつつある。炭素繊維複合材料はCFRP、CFRM、CFRR、CFRCなどとして知られるようにその機械的強度、耐熱性、耐摩耗性などに極めて優れていることが知られている。

さらに、炭素繊維にはPAN系炭素繊維および気相成長炭素繊維が知られており、炭素繊維複合材の充填材としては結晶配向性に優れた気相成長炭素繊維が機械的特性においてより優れていることが当業界で知られている。

一般に気相法による炭素繊維は、電気炉内にアルミナ、黒鉛などの基板を設置してこれに鉄やニッケルなどの超微粒子触媒を形成せしめ、その上にベンゼンなどの炭化水素のガスと水素などのキャリアガスとの混合ガスを

導入し、1000～1300℃の温度にて炭化水素を分解させることにより基板上で繊維を成長させて生成され、普通には2～10 $\mu$ mの直径と

1～10 $\mu$ mの長さとを有する。この種の炭素繊維は、さらに2900℃以上で熱処理すれば黒鉛にかなり近似した構造を持つようになる。しかしながら、この様な基板法による炭素繊維は、ベーコンのグラファイトウイスカーの強度(2000kg/ $\mu$ m)に比べて極めて低い700kg/ $\mu$ m程度の強度しか持たない。本発明者等はこの点につき検討を重ねた結果、気相法による炭素繊維は芯に相当する極めて細く結晶配向性に優れた部分と、結晶配向性が相対的に低い部分(この部分が大部分を占める)とから構成されていること、さらに従来の気相法による炭素繊維はマトリックスと混合するには寸法が大き過ぎるため細かく切断せねばならず、その結果末端にカット面が生じて複合材料における末端応力集中を起こし、マトリックスに亀裂を生じ易いことを突き止め、従

来の基板に鉄やニッケルなどの超微粒子触媒を形成させる手法に代えて、有機遷移金属化合物のガスを使用して電気炉空間に流動する超微粒子触媒を形成せしめ、それにより流動下に炭素繊維を成長させる製造方法を完成し、特願昭59-162606号として出願した。

さらに、本発明者等は、この流動気相法炭素繊維につきその機械的特性などを検討した結果、従来の基板法による炭素繊維と比較してそのプラスチック成形品の機械的強度は著しく優れていること、さらに従来の基板法による気相法炭素繊維と流動気相法炭素繊維との間の機械的強度の差異につき、プラスチック成形品(CFRP)の破断面のSEM(スキャニング エレクトロン マイクロスコープ)による観察、および創生微細炭素繊維のTEM(トランスミッション エレクトロン マイクロスコープ)による観察を行なった結果、直径が小さく、比表面積が大きく、破断面を有しない創生微細炭素繊維であること、

- 3 -

および、従来の気相法による炭素繊維に比較して芯の部分の比率が著しく大きいことが性能向上の原因であることを突き止め、「気相法による創生微細炭素繊維」として出願した[特願昭59-191721号]。

この度、本発明者等は、上記特願昭59-191721号による創生微細炭素繊維が0.01～1.0 $\mu$ mという極めて細い直径を有すると共に高強度かつ高弾性であり、従って創生微細炭素繊維は表面積が大きく、繊維末端の応力集中が小さいため創生微細炭素繊維を充填材とする複合材料は優れた機械的性質を有することを突き止めた。さらに、この創生微細炭素繊維を充填材とした複合材料をPAN系或いはビッチ系炭素繊維のような直径の大きい連続繊維に対し母材として複合化させれば、母材は既に強化されているため単に複合材料の強化方向の引張強度と弾性率とが向上するのみでなく、層間剪断強度、90°方向強度、圧縮強度、衝撃強度なども著しく改善さ

- 4 -

れることを突き止めた。これら複合材料において、特にカット面のない創生微細炭素繊維の使用は効果的であって、樹脂を母材とする複合材料の結合良好な結果が得られることを突き止めた。

#### [発明の目的]

従って、本発明の目的は、応力集中によるマトリックス亀裂が少なく、機械的強度に極めて優れた炭素繊維複合材料を提供することである。

#### [発明の要旨]

上記目的は、本発明によれば、直径0.01～1.0 $\mu$ mかつアスペクト比2～30,000の創生微細炭素繊維を樹脂母材中に充填してなる樹脂複合材料の母材と、長繊維の炭素繊維とからなる長繊維強化複合材料により達成される。

創生微細炭素繊維が2～200の範囲のアスペクト比を有すればより好適であり、また末端にカット面を持たないので樹脂母材の複合材料に特に適している。

- 5 -

- 6 -

本発明において、長繊維の炭素繊維としてはPAN系。ビッチ系など全ゆる種類の連続炭素繊維を使用することができ、それらの製造方法については当業者で知られているのでその説明については割愛する。

本明細書において「創生」という用語は、前記特願昭59-191721号明細書に記載されたと同じく、繊維の生成後に破砕またはカットなどの処理により微細化されていないことを意味する。

本発明において、複合材料の充填材として使用する創生微細炭素繊維の製造は、特願昭59-191721号におけると同様に行なうことができる。

一般に、短繊維複合材料の強化剤（短繊維）に要求される一般性状としては次のことが挙げられる：

- (1) 充填材の機械的な特性が高いこと。
- (2) 十分なアスペクト比を有すること。
- (3) 微細（大きな比表面積）であること。

- 7 -

そのアスペクト比が $\sigma t / 2\tau$ 以上あることが要求される。従って、要求されるアスペクト比は、繊維の引張強度と繊維-マトリックス相互間の結合性に影響される。それゆえ、要求されるアスペクト比は複合系により異なり、一般的な数値を出すことは難しいが、マトリックス相との結合がよほど悪い場合を除けば100以上あれば十分と言える。さらにアスペクト比が200を超えるような場合、繊維同士の凝集が発生しやすくなり、多くのフロックを形成して繊維の均一分散が著しく困難となる。

特に長繊維の炭素繊維と創生微細炭素繊維とを組合せる本発明においては、創生微細炭素繊維の分散が非常に重要であり、その為にはアスペクト比が小さい程好ましいと言える。

従って、分散の難易度を考慮すると、アスペクト比は200以下が好ましいことになり、アスペクト比は2~200が理想的な範囲になることが判明した。ところで、同一アスペク

- (4) 端部に角張ったところがないこと、及び
- (5) マトリックス相との結合が良いこと。

当業者には周知されているように、マトリックス相の中で短繊維が繊維固有の強度を発揮する最小（臨界）の長さは次式で表わされる。

$$\frac{\ell_c}{d} = \frac{\sigma t}{2\tau} \quad (1)$$

式中、

$\ell_c$  : 臨界繊維長

$d$  : 繊維径

$\sigma t$  : 繊維強度

$\tau$  : せん断強度

一般に、 $\ell > \ell_c$ が必要であるため。

$$\frac{\ell}{d} > \frac{\sigma t}{2\tau} \quad (2)$$

となる。

(2)式の左辺 $\ell/d$ はアスペクト比であり、

- 8 -

ト比であっても、繊維径が小さいと繊維長さが短くてすみ、マトリックスと繊維の弾性の相異に起因する繊維末端の歪みが小さくなり、それゆえ、マトリックスの破壊が起こりにくいことが判明した。さらに、本発明における創生微細炭素繊維は繊維末端にカット面破砕面を有せず、このことが一割マトリックスの亀裂を生じにくくしていることも判明した。また周知のように、気相成長による炭素繊維はPAN系高強度炭素繊維の2倍以上の高強度、3倍程度の高弾性であるため、複合材料の強化材としては理想的材料といえる。創生微細炭素繊維による複合材料は甲に強度、弾性などの特性だけを目的とするものではなく、耐摩耗性を向上させることも可能である。

本発明において、創生微細炭素繊維を充填する母材として特に樹脂を挙げることができ、炭素繊維複合材料の分野で当業者に周知された他の母材を必要に応じて使用することも可能であろう。

- 9 -

- 10 -

本発明によれば、連続繊維を使った複合材料で特に問題のある層間剪断力などに関し、マトリックスに創生微細炭素繊維を予め混合しておくことで層間せん断力を向上させることが可能である。

#### [発明の実施例]

##### 創生微細炭素繊維の製造

ベンゼンとフェロセンとをそれぞれ別々の容器中で加熱ガス化させ、水素ポンベと窒素ポンベとからそれぞれガスを導出させて水素：窒素：ベンゼン：フェロセンの比を82.7：

7.5：8.6：1.2としかつ総流量を665ml/min（0℃、1atm換算）とし、この混合ガスを内径52mmかつ1070℃の均熱部300mmの反応管に連続的に流動通過させた。その結果、直径0.2μmかつ平均長さ36μmである、創生微細炭素繊維が得られた。

上記で得られた創生微細炭素繊維をアルゴンガス雰囲気中で2900℃にて30分間熱処理した後、リフラックス濃硝酸で10時間にわたり

表面処理し、水洗いし、次いで乾燥することにより本発明に供する創生微細炭素繊維を得た。

##### 複合材料の製造

##### 例 1

硬化剤としてジシアンジアミドを反応当量分含むエポキシ樹脂（シェル化学工業製エポコート828）に、上記で得られた平均直径

0.2μmかつ平均長さ20μmの創生微細炭素繊維を5重量%加え、これを真空脱泡しながら混練した。この創生微細炭素繊維入り樹脂を直径5μm、強度450kg/cm<sup>2</sup>、弾性率28ton/cm<sup>2</sup>、1ストランド当り9000フィラメントの炭素繊維に塗布してプリプレグを作成した。このプリプレグを一方向に積層し、オートクレーブ中、130℃、3kg/cm<sup>2</sup>、2時間にて成形して厚さ2.5mmの平板を作成した。

この平板は0°方向の強度が272kg/cm<sup>2</sup>、90°方向の強度が17kg/cm<sup>2</sup>であった。

創生微細炭素繊維を混入しないで、例1と

- 11 -

同様の実験を行なったところ、0°方向強度254kg/cm<sup>2</sup>、90°方向で9.4kg/cm<sup>2</sup>であった。

##### 例 2

ビスフェノールエポキシ樹脂（大日本インキ製エポクロン840）100重量部と、ノボラックエポキシ樹脂（大日本インキ製エポクロン7050）40重量部と、ゴム変性エポキシ樹脂（大日本インキ製エポクロンTSR601）40重量部と、ジシアンジアミド当量（約14部）と、反応促進剤約3重量部との混合物に10容量%になるように創生微細炭素繊維（平均直径0.2μm、平均長さ30μm）を加え、少量のアセトンと加熱によって全体の粘度を下げながらよく混練し、創生微細炭素繊維を均一分散させた。この混合物を離型紙上にコーティングし、約70μm厚さの薄いフィルムとした。

上記のフィルムコート離型紙上を使用してホットメルト法により一方向炭素繊維プリプレグを作成した（炭素繊維の性能：直径5μm、

- 12 -

引張強度520kg/cm<sup>2</sup>、引張弾性率29ton/cm<sup>2</sup>）。このプリプレグを0°/±45°/90°に24プライ交叉積層、オートクレーブ成形し、厚さ5mm×長さ150mm×幅100mmの疑似等方性成形体を得た。

この成形板の中央部へ厚さ方向に68kg/cm<sup>2</sup>厚さの衝撃エネルギーを与えた後、良手方向より測定した圧縮強度は25kg/cm<sup>2</sup>であった。

なお、比較のため創生微細炭素繊維の含まれない炭素繊維プリプレグから全く同様にして成形体を作成したが、上記と同様に測定した衝撃後圧縮強度は17kg/cm<sup>2</sup>であった。

##### 例 3

三菱瓦斯化学工業製の耐熱樹脂BT2532F（ビスマレイミドとトリアジンとの混合物で、固形分75%、溶材としてメチルエチルケトン25%）120部と、シェル化学工業のエポキシ樹脂エポコート828の10部と、硬化反応促進剤としてジクミルパーオキサイド0.2部とを混練した後、さらに60部のメチル

- 13 -

- 14 -

エチルケトンと樹脂固形分に対し20容積%の  
削生微細炭素繊維（平均直径 0.3 $\mu$ m、平均長  
さ10 $\mu$ m）を添加し、攪拌混合した。

この溶液に例1に使用したと同じ炭素繊維  
からなる繊維（平織目付 200g/ml）を含  
浸させた後に乾燥して繊維プリプレグとした。  
これを同一方向に15枚積層しかつ成形して厚  
さ 3mmの平板を得た。この平板を 3点曲げ試  
験にかけたところ、曲げ強度は 138kg/mm<sup>2</sup>で  
あり、曲げ弾性率は 8.4Ton/mm<sup>2</sup>であった。

比較のため削生微細炭素繊維が添加されて  
いない複合材料を測定したところ曲げ強度は  
129kg/mm<sup>2</sup>であり、曲げ弾性率は 8.1Ton/mm<sup>2</sup>  
であった。

〔発明の効果〕

本発明によれば削生微細炭素繊維を母材中  
に充填した複合材料を母材とし、これに長繊維  
の炭素繊維を複合化させているため、単に  
複合材料の強化方向の引張強度および弾性率  
のみならず、層間剪断強度、90°方向強度、

圧縮強度、衝撃強度などの諸性質も改善され  
た長繊維強化複合材料が得られる。

以上、本発明を実施例につき記載したが、  
本発明はこれらにのみ限定されず、当業界で  
知られたその他のマトリックス材料に適用す  
ることができるなど、本発明の思想および範  
囲内において種々の改変をなしうることが了  
解されよう。

特許出願人  
出願人代理人

日機装株式会社  
浜田 治

